

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269611

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl. C22C 38/00  
B22D 11/06  
C21D 8/12  
C22C 33/04  
// C22K 1:00

(21)Application number : 10-098297 (71)Applicant : FURUYA YASUBUMI  
WATANABE TADAO  
KANTO SPECIAL STEEL  
WORKS LTD

(22)Date of filing : 25.03.1998 (72)Inventor : FURUYA YASUBUMI  
WATANABE TADAO  
AIBA MITSURU

## (54) IRON BASED MAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOY AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fast responsive magneto-responsive megamagnetostrictive shape memory alloy by inducing a martensite twin phase transformation by a magnetic field in an alloy formed by subjecting molten metal to rolling and working after solidifying.

SOLUTION: The alloy having high crystal anisotropy is obtd. by a recrystallization heat treatment after strong working. The alloy formed by rapid solidification of the molten metal consists of an aggregate of columnar crystalline grains having the high crystal anisotropy and an average grain size of  $\leq 10 \mu\text{m}$ . The grain boundary distribution is preferably  $\geq 10\% \Sigma 1$ ,  $\geq 15\% \Sigma 3$  to 29 (low energy grain boundary) and  $\leq 75\%$  random grain boundary (high energy grain boundary). The magnetostriction accompanying the magnetic induction phase transition is  $\geq 300 \mu\text{m/m}$  at a saturation magnetic field level. The more adequate compsn. is respective ferrous alloys of a palladium content of 20 to 32 atm.% and a platinum content of 23 to 30 atm.%. At the time of producing a thin strip or fine wire, the molten metal flow is made into a fine stationary flow by a second electromagnetic induction coil and this flow is continuously supplied to a rapid cooling roll. Such strip or wire is usable for sensors and actuators.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.03.2005

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-269611

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 2 2 C 38/00  
B 2 2 D 11/06  
C 2 1 D 8/12  
C 2 2 C 33/04  
// C 2 2 K 1:00

識別記号  
3 0 2  
3 6 0

F I  
C 2 2 C 38/00 3 0 2 V  
B 2 2 D 11/06 3 6 0 A  
C 2 1 D 8/12 F  
C 2 2 C 33/04 Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-98297

(22)出願日 平成10年(1998)3月25日

(71)出願人 591150580  
古屋 泰文  
宮城県仙台市青葉区三条町14-1-33  
(71)出願人 598047823  
渡邊 忠雄  
名取市ゆりが丘4-29-18  
(71)出願人 000157142  
関東特殊製鋼株式会社  
神奈川県藤沢市辻堂神台1丁目3番1号  
(72)発明者 古屋 泰文  
仙台市青葉区吉成1-21-11  
(74)代理人 弁理士 西 義之

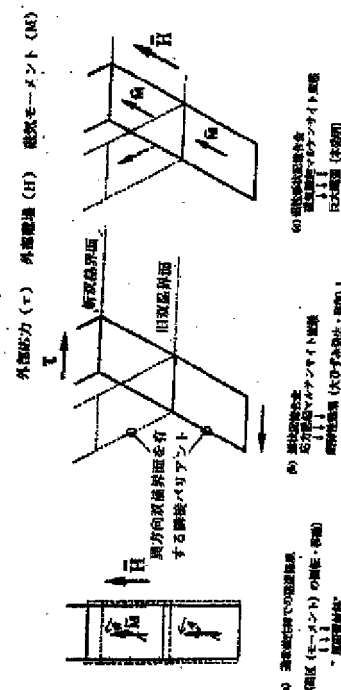
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鉄基磁性形状記憶合金およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 外的磁気エネルギー付与に伴う磁気誘起マルテンサイト相変態を起こし、巨大な磁気歪みを発現できる磁性形状記憶合金の開発。

【解決手段】 高い結晶異方性を有し、かつ、高頻度の低エネルギー粒界が形成されていて、磁場によりマルテンサイト双晶相変態が誘起されることを特徴とするパラジウム含有率27～32原子%の鉄-パラジウム系合金、白金含有率23～30原子%の鉄-白金系合金等の鉄基磁性形状記憶合金。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶湯を凝固後に圧延、加工することで形成された合金であって、磁場によりマルテンサイト双晶相変態が誘起されることを特徴とする鉄基磁性形状記憶合金。

【請求項2】 強加工あとの再結晶化熱処理で高い結晶異方性を有することを特徴とする請求項1記載の鉄基磁性形状記憶合金。

【請求項3】 溶湯を急冷凝固することによって形成された合金であって、高い結晶異方性を有し、かつ高頻度の低エネルギー粒界が形成されてなることを特徴とする請求項1記載の鉄基磁性形状記憶合金。

【請求項4】 急冷凝固されたままで平均結晶粒径10 $\mu$ m以下の柱状結晶粒の集合体からなり、結晶方位自動解析装置により測定した粒界性格分布が、 $\Sigma 1:10\%$ 以上、 $\Sigma 3\sim 29:15\%$ 以上（以上、低エネルギー粒界）、ランダム粒界（高エネルギー粒界）：75%以下であることを特徴とする請求項1記載の鉄基磁性形状記憶合金。

【請求項5】 磁気誘起型相変態に伴う磁歪が、その材料での飽和磁場強さまでで300 $\mu$ e（ストレイン）以上であることを特徴とする請求項1記載の鉄基磁性形状記憶合金。

【請求項6】 合金がパラジウム含有率27～32原子%の鉄-パラジウム系合金であることを特徴とする請求項1記載の鉄基磁性形状記憶合金。

【請求項7】 合金が白金含有率23～30原子%の鉄-白金系合金であることを特徴とする請求項1記載の鉄基磁性形状記憶合金。

【請求項8】 金属の溶湯を急冷用ロールに連続的に供給して急冷凝固させることにより薄帯または細線を製造する方法において、合金原料をロールの上方に設けた原料溶解用の第一の電磁誘導コイルを用いて浮遊溶解させるとともに、溶湯溜まりから滴下する溶湯流を原料溶解用の電磁誘導コイルの下部に位置する第二の電磁誘導コイルにより絞り込んで細い定常流とし、溶湯吹き出しノズルを使用しないで急冷用ロールに連続的に供給することを特徴とする請求項1乃至7記載の鉄基磁性形状記憶合金を製造する方法。

【請求項9】 請求項8記載の方法で得られた急冷凝固材を焼鈍することを特徴とする請求項1乃至7記載の鉄基磁性形状記憶合金を製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、外的磁気エネルギー付与に伴う磁気誘起マルテンサイト相変態を起こし、巨大な磁気歪みを発現できる磁性形状記憶合金および該合金の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 機械構造物に組み込まれる部材として、

移動（歪み）と力（応力）を発生できる機能性材料は、固体アクチュエータと呼ばれ、その材料としては、圧電材料、磁歪材料、形状記憶材料、電気粘性流体等があり、アクチュエータ機能発現には、いずれの場合も結晶構造の相変態現象と、その際の物理化学的諸量（パラメータ）と機械力学的なエネルギー変換作用が関わっている。磁歪材料としては、Ni、Co等の単体金属、Fe-Al合金、フェライトが従来用いられてきたが、1980年代に入り、超磁歪材料と称され、磁歪定数が従来のものより桁違いに大きい希土類合金が出現した。この希土類合金としては、Tb-Fe、Te-Ni-Fe、Te-Co-Fe、Dy-Fe、Pr-Co等各種の合金が知られており、代表的なTb0.27～0.3Dy0.7～0.73Fe1.9～2合金では飽和磁歪量は1500～2000ppmを示す。

【0003】 形状記憶合金では、数%（5～8%）にも及ぶ大きな変型（歪み量）が得られるが、これら形状記憶効果は、応力下での熱弾性型マルテンサイト相変態に伴う原子集団（剪断型双結晶）の連携的再配列運動で発生する。しかしながら、温度変化による形状記憶現象を発現させる場合は、熱的な加熱と冷却の制御が必要になる。その場合、特に、試料からの熱放散で律速される冷却時の遅い応答性が問題になり、薄膜化させても、5～10Hz程度が最大で、繰り返し作動の場合は、これが欠点となって実用化への障害となってきている。

【0004】 上記問題に対して、最近、形状記憶相変態現象を熱ではなく、磁氣的に制御して大きな磁歪と高速応答性を得ようとする試みがなされている。米国、ロシア、北欧諸国等で、磁氣的機能を兼ね備えている形状記憶合金の探索が始まってきた。これは、外的磁気エネルギー付与で形状記憶効果の現象を起こす原因となっているマルテンサイト変態（双晶変形）を誘起、移動、さらには再配列させようとする試みである。その磁歪発現機構（メカニズム）を、従来の磁区（磁気ドメイン）移動とその内部磁気モーメント回転により発生する強磁性体での磁歪発生機構と比較して模式図として、図1に示す。

【0005】 Ni<sub>2</sub>MnGaは、磁場や電場で結晶状態が変化し、作動時間を高速化できる形状記憶合金として1997年に発表され注目されている（「工業材料」、1997年11月号、108～111頁）。また、これまでの本発明者らの研究成果（松本、古屋、増本：日本金属学会報第32巻第7号、505～507頁）から、形状記憶効果は、材料の結晶異方性に強く影響されており、液体急冷凝固法により微細柱状結晶化させたTiNiCu系形状記憶合金で、大きな変態歪みが得られることもわかっている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 形状記憶相変態現象の磁氣的制御が可能になれば、外的磁場付与により、通常の磁区回転による磁歪発現メカニズムよりも1オーダー以

上大きな歪みを発現でき、かつ、加熱法よりもずっと速い応答性（ $\sim 20\text{ kHz}$ ）を得ることができることになり、従来からのネックになっていた熱的制御による形状記憶合金の遅い応答性問題を克服できることになる。このような磁気応答巨大磁歪型形状記憶合金を開発することで、形状記憶合金系センサ、アクチュエータの新分野を拓くことができ、多機能インテリジェント材料として広い用途が期待されている。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため、先に本発明者らが発明した電磁浮遊溶解ノズルレス急冷凝固法（特願平9-275268号）により急冷薄帯を作成し、結晶方位やそれらの界面構造を設計制御して、その形状記憶特性および磁歪特性を調べた。そして、上記方法を用いて鉄基形状記憶合金、特にFe-Pd合金、Fe-Pt合金について、その溶湯を急冷用回転ロール上で急冷凝固圧延させて組織制御を行い、急冷凝固の冷却速度条件および急冷凝固材の焼鈍条件により定まる特定の組織によって大磁歪現象を呈する合金が得られることを発見した。

【0008】そこで、本発明は、溶湯を凝固後に圧延、加工することで形成された合金であって、磁場によりマルテンサイト双晶相変態が誘起されることを特徴とする鉄基磁性形状記憶合金を提供する。また、強加工あとの再結晶化熱処理で高い結晶異方性を有する前記鉄基磁性形状記憶合金を提供する。また、溶湯を急冷凝固することによって形成された合金であって、高い結晶異方性を有し、かつ、高頻度の低エネルギー粒界が形成され、高エネルギー粒界であるランダム粒界が抑制されており、磁場によりマルテンサイト双晶相変態が誘起されやすくなっていることを特徴とする前記鉄基磁性形状記憶合金を提供する。この鉄基磁性形状記憶合金は、急冷凝固されたままで平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の柱状結晶粒の集合体からなり、結晶方位自動解析装置により測定した粒界性格分布が、 $\Sigma 1:10\%$ 以上、 $\Sigma 3\sim 29:15\%$ 以上（以上、低エネルギー粒界）、ランダム粒界（高エネルギー粒界）： $75\%$ 以下であることが望ましい。この鉄基磁性形状記憶合金は、磁気誘起型相変態に伴う磁歪が、飽和磁場レベルで $300\mu\epsilon$ 以上である。鉄基磁性形状記憶合金として好適な組成は、パラジウム含有率 $27\sim 32$ 原子%の鉄-パラジウム系合金または白金含有率 $23\sim 30$ 原子%の鉄-白金系合金である。

【0009】また、本発明において、上記凝固、圧延加工の方法として、金属の溶湯を急冷用ロールに連続的に供給して急冷凝固圧延させることにより薄帯または細線を製造する方法が適する。この方法は、合金原料をロールの上方に設けた原料溶解用の第一の電磁誘導コイルを用いて浮遊溶解させるとともに、溶湯溜まりから滴下する溶湯流を原料溶解用の電磁誘導コイルの下部に位置する第二の電磁誘導コイルにより絞り込んで細い定常流と

し、溶湯吹き出しノズルを使用しないで急冷用ロールに連続的に供給する方法である。この際、急冷薄帯の厚さ方向に長く伸びて揃った、微細単結晶粒の集合体からなる金属組織で、大きな結晶配向性（異方性）を有する柱状結晶を形成するように溶湯冷却速度を選択することが望ましい。一般的には、急冷凝固結晶粒が約 $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下になるように微細化して、材料基地の強度向上も行うことが有効である。また、上記の方法で得られた急冷凝固材を短時間焼鈍することによって、急冷時に導入されたミクロ的な内部歪みを除去し、ある程度の弱い再結晶過程を起こさせて、非晶質（アモルファス）や非平衡不安定界面相を減らし、かつ結晶異方性（配向性）を強めさせることにより、さらに磁歪特性のみならず形状記憶特性を向上させることができる。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】外部磁場エネルギー付与により、ある種の強磁性形状記憶合金では、その磁気エネルギーにより、マルテンサイト双晶（バリエント）界面が外部磁場方向に移動し、再整列することが起き得る。このような場合は、大きな磁気誘起型の相変態に伴う大歪みが発現でき、特に、その材料での結晶磁気異方性エネルギー（ $U_k$ ）が、双晶界面移動エネルギー（ $E_t$ ）よりも同等か、もしくは大きい場合にこのような現象が起り得ることになる。

$U_k$ （結晶磁気異方性エネルギー） $> E_t$ （双晶界面移動再配列エネルギー） $+ W$ （材料から外部へなす仕事量）

さらに、磁気異方性エネルギーは、ある特定の結晶の方位に沿った磁化方向で強められるので、その強磁性材料でのある特定方向への結晶方位制御も、磁性形状記憶合金での材料設計には重要になる。

【0011】一般に鉄系金属材料では、結晶粒径（ $d$ ）と降伏強度（ $\sigma_y$ ）との関係は、Hall-Petch（ホールペッチ）則により、 $\sigma_y \propto d^{-1/2}$  となり、結晶粒径が小さいほど強度は増すことになる。基地材料の強度が増せば、繰り返し形状記憶効果や磁歪効果発現に対しても、基地内に導入される転位など不可逆過程の組成変形など劣化因子を防げて、機能性向上が期待できるので望ましい。しかし、鉄鋼材において、通常の強加工・圧延後の短時間焼鈍でも $10\mu\text{m}$ 程度の結晶粒径が最小値レベルであり、それ以上の微細結晶化を実現させて材料基地強度を向上させるためには、液体急冷凝固法によってのみ可能な $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6\text{ K/s}$ 以上の急冷凝固条件が不可欠であり、その場合、急冷凝固材での結晶粒径は $10\mu\text{m}$ 以下となる。本発明の方法によると、急冷凝固材は、急冷凝固圧延したままで結晶粒径は約 $10\mu\text{m}$ 以内と微細である。冷却速度がより速いほど微細化されるが、形状記憶特性および磁歪特性は、その金属結晶方位および粒界性格分布に強く影響されることがわかった。すなわち、例えば、 $28.3\text{ m/s}$ と $37.7\text{ m/s}$

sのロール速度で急冷凝固したまま、および焼鈍したものでは形状記憶特性および磁歪特性が著しく相違することが判明した。一般に、短時間焼鈍したものが良い特性を示したが、これは、冷却速度および焼鈍条件が結晶粒径のみならず、その方位分布の集合化および低エネルギー粒界の存在割合に影響されるためである。それでも、900℃、1時間焼鈍材料同士（実施例2、比較例1）を比較すると、実施例2の方が特性が良い。これは、比較例1の方が低エネルギー粒界比率が高いが、結晶異方性は実施例2に比べてはるかに弱いことに起因することが原因と考えられる。このことから、結晶方位分布制御が第一位に特性高性能化には重要視されることがわかる。

【0012】例えば、急冷ロール速度28.3m/sec材料では、焼鈍に伴って、結晶粒方位分布は(100)方向に集中が見られ、形状記憶および磁歪特性の向上が見られたのに対し、ロール速度37.7m/sec急冷材料では、低エネルギー粒界頻度は高いものの、その結晶方位分布はランダムであり、両方の特性は低下することが分かった。以上より、第一に、短時間焼鈍等で、結晶粒方位分布の集合化および、第二に、低エネルギー粒界を高頻度に存在させるようにすれば、高い磁歪が得られることが可能になる。その一例として、Fe-29.6at%Pd合金での急冷凝固速度28.3m/secで、900℃、1時間焼鈍材において、マルテンサイト双晶（バリエーション）が活性化されて移動しやすくなる、その逆変態温度（ $A_s = 436K = 163^\circ C$ ）直下では、外部磁場付与により、磁気誘導型の相変態に伴う大歪（約2000 $\mu\epsilon$ （ppm）レベル）が達成された。

【0013】本発明の方法において使用する「電磁浮遊溶解ノズルレス急冷凝固法」は、金属、セラミックス等の電導性素材の溶湯を急冷用ロールに連続的に供給して急冷凝固させることにより薄帯または細線を製造する方法において、素材をロールの上方に設けた素材溶解用の第一の電磁誘導コイルを用いて浮遊溶解させるとともに、溶湯溜まりから滴下する溶湯流を素材溶解用の電磁誘導コイルの下部に位置する第二の電磁誘導コイルにより絞り込んで細い定常流とし、溶湯吹き出しノズルを使用しないで急冷用ロールに連続的に供給する方法である。

【0014】この方法を、図2の模式図を用いて説明する。単ロール、双ロール等の急冷凝固用の高速回転ロール6の上方に配置した第一の高周波電磁コイル3の上方より連続的に供給されるランダム方位の多結晶である原料素材1を、該高周波電磁コイル3内で電磁浮遊溶解させて、そこに浮遊溶解した溶湯溜まり2を作る。該電磁コイル3は、らせん状に巻かれ、上方の内径寸が大きく、下方の内径寸が小さい逆円錐状の構造となっている。該電磁コイル3の下部には、さらに内径寸が小さい溶湯絞り込み用の第二の高周波電磁コイル4を配置する。第一の電磁誘導コイルの上方からは素材（原料）を

定常的に供給出来るとともに、第二の電磁誘導コイルの電磁力で滴下溶湯の流れを絞り込み、溶湯滴下量を調整して、定常流、すなわち液の流動状態が時間によって変化しない流れとする。

【0015】電磁コイル3に電流を流し、原料（固体）1を上方より電磁コイル3内に供給すると、電磁コイル3に流れる電流が作るローレンツ力F（磁束方向B）により、電磁コイル3の内側の金属原料1に上方への電磁浮遊力Wが作用し、かつ高周波電磁誘導加熱（うず電流）効果により、原料1は加熱溶解されたまま電磁コイル3の中央部に浮遊した溶湯溜まり2として保持され、さらにうず電流により攪拌されて均質・高純度化される。原料1の溶解量を次第に増量させると電磁浮遊力Wよりも浮遊した溶湯溜まり2の重さが勝り、また、溶湯自身の表面張力や粘性との関連性で溶湯は、電磁コイル3の下方に滴下していくが、電磁コイル3の下部に更に設けた第二の高周波電磁コイル4で滴下する溶湯は細く絞り込まれ、長い定常流5として回転急冷ロール6の所定箇所に流下する。急冷凝固された薄帯または細線7は、材料送り板8に受け取られて横方向に進行する。

【0016】流下した溶湯は急冷用回転ロール上で急冷凝固させて組織制御を行い、材料の高性能、高機能化を図ることができる。図2の右側の模式図は、ランダム方位の多結晶である原料が急冷凝固により異方性の組織制御合金となる様子を示している。図2のHは、磁場、熱量、Lは元の長さ、 $\Delta L$ は、変態のび、歪（磁歪、形状記憶変化）を示している。この方法によれば40～300ミクロン厚さの薄帯や直径30～200ミクロン程度の細線を製造出来る。

【0017】

【実施例】以下に本発明の実施例および比較例につき説明する。

実施例1～3

電解鉄および純度99.9%のPdを所定の合金濃度の割合で混合し、アーク溶解によりFe-29.6at%Pd合金のボタン状インゴットを得た。インゴットの一部を切り出し、アルゴン雰囲気中で、電磁浮遊溶解ノズルレス急冷凝固法により、双ロールを用いて、凝固速度（ロール速度）を変え、厚さ60～90 $\mu m$ 、幅15mmの薄帯を作成した。表1に各試料の製造条件を示す。

【0018】得られた薄帯の一部をガラス管に真空封入（10 $\sim$ 3Pa）し、電気炉を用いて1173Kで焼鈍し、氷水中で急冷し、直線的な形状記憶熱処理を行った。各試料は、走査電子顕微鏡観察のため酢酸：過塩素酸：メタノール＝9：1：1の混酸中で電解研磨を行った。

【0019】（結晶方位解析、粒界性格決定）後方散乱電子線回折パターン（EBSP）法に基づく結晶方位自動解析装置（Orientation Imaging Microscopy：OIM）を用いて、試料に含まれる個々の結晶粒から得られ

る後方散乱電子線回折パターン (EBSP) を CCD カメラによって検出し、コンピュータ処理によって結晶方位を決定した。また、隣接する結晶粒の相対方位関係から粒界性格を決定し、さらに多結晶材料における粒界性格分布を決定した。用いた SEM-EBSP オンライン結晶方位・粒界性格自動解析装置は日立製作所製 FE-SEM、TSL 社製 OIM ハードウェア・ソフトウェアと SGI 社製コンピュータで構成される。試料は SEM 電子ビームに対して  $70^\circ$  に傾斜させており、試料の近傍にある蛍光スクリーンに回折パターンが映される。この回折パターンを低光源高感度テレビカメラによって画像として取り込み、画像処理を行った後に、コンピュータへ送る。コンピュータでは、取り込まれた回折パターンに対して結晶方位の指数づけを行う。回折パターンから得られた方位と、電子ビームと試料表面の相対的座標がデータとしてコンピュータに取り込まれる。このようにしてある 1 つの測定点における結晶方位解析を行う。

【0020】(形状記憶特性試験) 急冷凝固したままの試料および直線的な記憶熱処理を行った試料から 4 mm の直径の試験片に加工し、室温 ( $T_0 = 283\text{ K}$ ) から  $T = 373\text{ K}$  まで加熱したときの変態の過程を 8 mm ビデオを用いて連続撮影した。試料の直径 ( $\phi T$ ) の変化を撮影結果から測定し、温度  $283\text{ K}$  での直径 ( $\phi T$ ) \*

\*と比較して、その比 ( $= \phi T / \phi T_0$ ) から形状記憶回復率を評価した。

【0021】(磁歪測定) 磁歪の測定は、まず、大気中、室温 ( $290\text{ K}$ ) で  $\pm 10\text{ kOe}$  までの磁場で試料表面に貼付した歪ゲージを用いて行った。熱電対は、歪ゲージ張り付け部近傍に固定した。磁場の方向を試料表面に垂直方向 (板厚方向) にして行い、試料長手方向の磁歪を測定した。磁場発生装置は東北特殊鋼 (株) 製を用いて行った。使用条件は、磁極間隔  $40\text{ mm}$  で使用し、 $40\text{ V} - 25\text{ A}$  で  $10\text{ kOe}$  の磁場を得る。供給電圧は、一次側定電圧装置により行い、電流一定制御での電流は低電流装置により、コンピュータ制御により設定した値で供給する。形状記憶 (回復) 効果を発現する Fe-Pd 合金でのマルテンサイト双晶の発生・移動・消滅を伴う相変態温度を挟む各温度での磁歪測定を行う必要があるため、帯状ヒータで覆ったガラス管 ( $\phi = 40\text{ mm}$ ) 内に試料を固定して温度一定制御下での磁歪を測定した。薄帯試料は掴み治具 (真鍮製) でその上下を固定して、磁場の方向を試料表面に垂直 (板厚方向) にして行い、試料長手方向の磁歪を一軸歪みゲージで測定した。

【0022】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
ロール速度	28.3m/s	28.3m/s	37.7m/s	37.7m/s
焼鈍温度		1173K		1173K
焼鈍時間		1h		1h
結晶粒数	238	407	172	216
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	2.9	2.8	2.9	4.7
粒界性格分布 (割合)				
$\Sigma 1\%$ (2.3)	12.1	10.5	14.2	5.5
$\Sigma 3 \sim 29\%$ (11.6)	19.8	16.3	22.6	38.9
ランダム% (85.1)	68.1	73.2	55.6	63.2

【0023】OIM による粒界性格分布解析結果を表 1 および図 3、図 4 に示す。図 5 に実施例の合金および比較例の合金の形状回復率-温度曲線を示す。図 6 に実施例の合金および比較例の合金の磁歪測定結果を示す。図 7 に最大歪みを示した実施例 2 の合金の逆変態温度 ( $A_s = 163^\circ\text{C}$ ) を挟む磁歪変化の測定結果を示す。以上の結果から、急冷凝固材は結晶粒径が約  $3\text{ }\mu\text{m}$  と微細であり、低エネルギー粒界が多く存在することがわかる。また、急冷凝固したままの実施例 1 と実施例 3 に関しては、冷却速度の速い実施例 3 の方がより微細化していた。また、 $28.3\text{ m/s}$  のロール速度の実施例 2 では、焼鈍に伴って結晶粒の  $\{100\}$  方位の集合が見られたが、 $37.7\text{ m/s}$  のロール速度の比較例 1 では、結晶粒方位分布はランダムであった

【0024】図 5 から、高頻度の低エネルギー粒界を持つ

たものほど、より良い形状記憶回復特性を示した。急冷凝固したままの実施例 1、3 と焼鈍した実施例 2 を比較すると、 $283\text{ K}$  から  $323\text{ K}$  にかけては、急冷凝固したままの方が回復率はよく、 $343\text{ K}$  以上では焼鈍材の方が回復率がよい。この原因として、焼鈍による変態温度の変化や結晶異方性の顕在化が考えられる。

【0025】図 6 より、急冷凝固したままの実施例 1 および焼鈍した実施例 2 については、室温では、 $10\text{ kOe}$  で  $650 \sim 750\text{ }\mu\text{e}$  という高い磁歪が得られた。これは、高い結晶異方性および高頻度の低エネルギー粒界の影響によるものと考えられる。しかし、高頻度の  $\Sigma 3$  粒界 (双晶、バリエント) の導入された焼鈍材である比較例 1 は、磁歪の低下が見られた。これは、この材料では結晶異方性がほとんど表れて来ずに、また、磁化過程での磁区の移動や高磁界側での磁区回転等の磁歪発現

機構が、室温ではまだ活性化されずに、移動度の低い状態の双晶導入で妨げられたことによるものと考察できる。

【0026】図7には、今回の実験で最も大きな磁歪が得られた、実施例2の室温から453K(180℃)までの応力負荷=+1MPaでの0~+10kOeまでの磁歪ヒステリシス曲線を示す。わずかな、応力負荷は、実際の磁歪アクチュエータ作動時には、ある程度の応力が加わることを考慮したこと、また、マルテンサイト双晶発生を促進させて、バリエーション界面移動を活性化させる狙いもある。この試験材での逆変態温度(As)は、走査示差熱分析(DSC)結果からは、As=433K(160℃)であった。昇温に伴い、磁歪量は増大して行き、423K(150℃)で最大1750マイクロストレイン(ppm)という大磁歪が得られた。その後、453K(180℃)で、磁歪は急激に低下して、通常のFe系の急冷凝固薄帯レベルでの磁歪量(200~300マイクロストレイン(ppm))に戻ることがわかった。また、逆変態(As)直下温度(423K=15\*

\*0℃)での磁歪曲線の初期磁場中立上がりは、非常に高く、外磁場強さH=+2kOeで900~1000マイクロストレイン(ppm)となり、Fe系磁歪材料では、これまで知られているものの中で最大値レベルに達している。

【0027】なお、元素周期律表で、同類の第VIII属であるPtでPdを置換しても、同様な鉄系磁性形状記憶合金になることがわかっている(例えば、文献:D.P.Dunneand C.M.Wayman, Metallurgical Transactions, Vol. 4 (1973), 137-145 等)。特に、白金(Pt)含有率が23~30原子%の鉄合金は、表2に示すように、Fe-Pd合金系と極めて類似のマルテンサイト開始(Ms)および逆変態開始温度(As)を有しており、マルテンサイト双晶(バリエーション)の移動とともに、大きな形状回復現象を起こすので、Fe-Pd合金系と同様な磁気誘起型大磁歪が得られる合金系である。

【0028】

【表2】

	1	Fe-Pt系		Fe-Pd系	
	合金成分(at%)	Ms (K)	As (K)	Ms (K)	As (K)
1	20				
2	22	182	214		
3	24	214	254		
4	26	245	289	230	262
5	28	302	401	253	304
6	30	264	315	330	420
7	32	210	263	210	263
8	34			123	180
9	36				

【0029】

【発明の効果】本発明は、鉄基の形状記憶合金の中で、従来からの加熱で形状変化を起こす熱弾性型と同様に、外的磁気エネルギー付与に伴う磁気誘起型マルテンサイト変態を起こし得る鉄基合金である。これは、従来の多くの磁歪材における磁化過程での磁区移動と回転に起因する磁気歪み(変形)発生機構とは異なり、外的磁場によるマルテンサイト双晶(バリエーション)の移動、再配列に伴う大磁歪発現を起こさせ、それを磁気アクチュエータ(超磁歪)素子として利用することを可能とする。本発

明により、従来よりもワンオーダー(10倍)以上大きな巨大な磁気歪みを発現できる可能性が拓かれ、かつ、熱的制御の形状記憶合金よりもずっと高速(~20kHz)応答できる能動素子(アクチュエータ)が実現することになり、高性能磁気センサや磁気アクチュエータ等の新素材となる磁性形状記憶合金を提供するものであり、精密位置決めセンサ、機械部品やマイクロマシン、ロボット関節駆動用の各種様式アクチュエータ、さらには高周波振動子、ソナー等への応用材料として著しい技術革新をもたらすものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】従来の強磁性材での磁区および磁気モーメント回転に伴う磁歪発生機構と、本発明の磁性形状記憶合金での磁場誘起型マルテンサイト双晶（バリエント）再配列に伴う大磁歪発生機構の模式図。

【図2】本発明の方法に使用する電磁場制御ノズルレス液体急凝固装置と金属凝固組織の模式図。

【図3】実施例1のOIMによる粒界性格分布解析結果を示すグラフ。

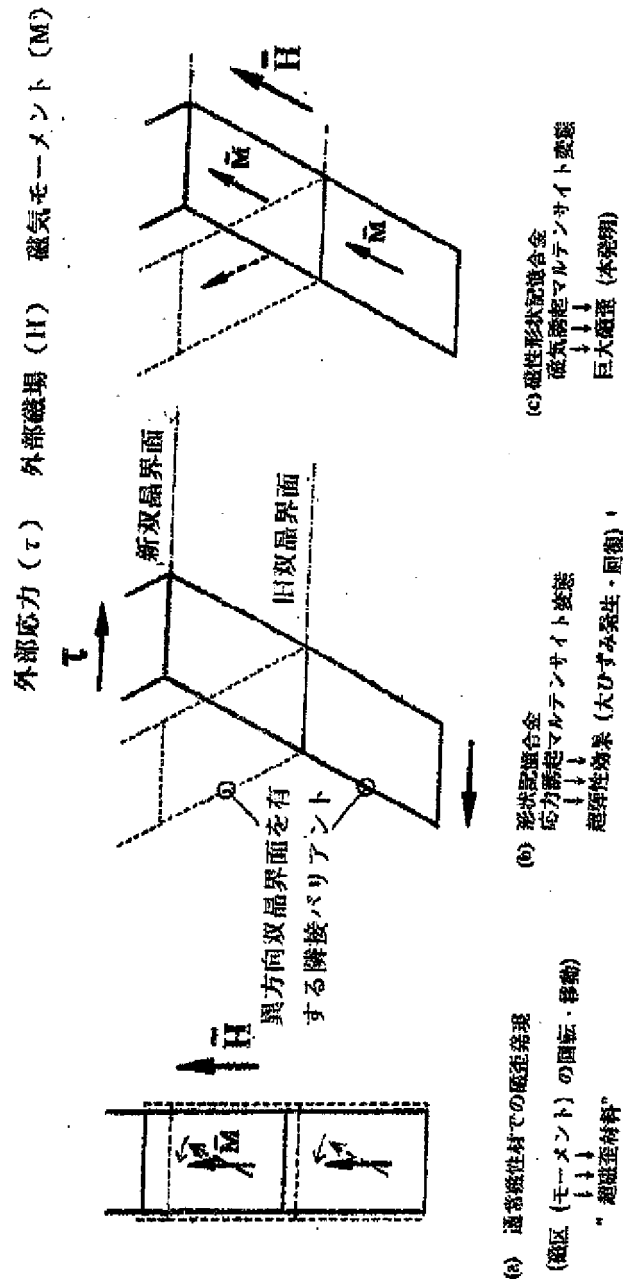
\* 【図4】実施例2のOIMによる粒界性格分布解析結果を示すグラフ。

【図5】実施例および比較例の形状回復率-温度曲線を示すグラフ。

【図6】実施例および比較例の磁歪の測定結果を示すグラフ。

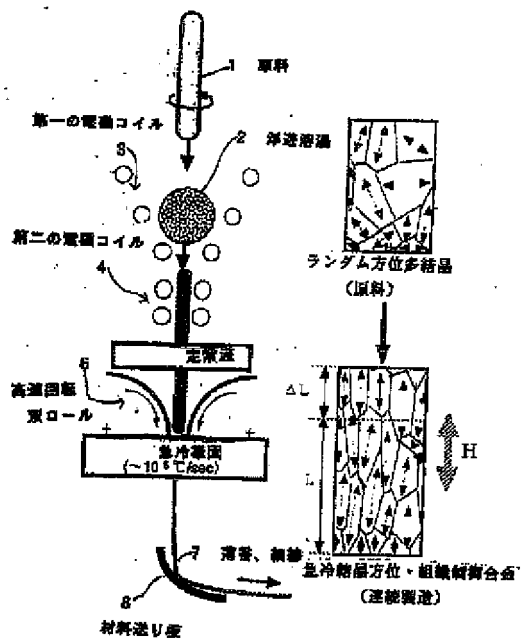
【図7】最大歪みを示した実施例2での逆変態温度（ $A_s = 163^\circ\text{C}$ ）を挟む磁歪変化の測定結果を示すグラフ。

【図1】

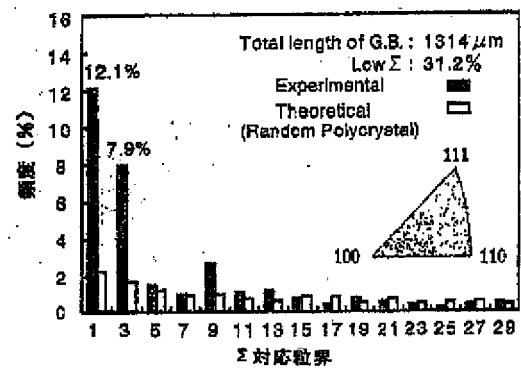




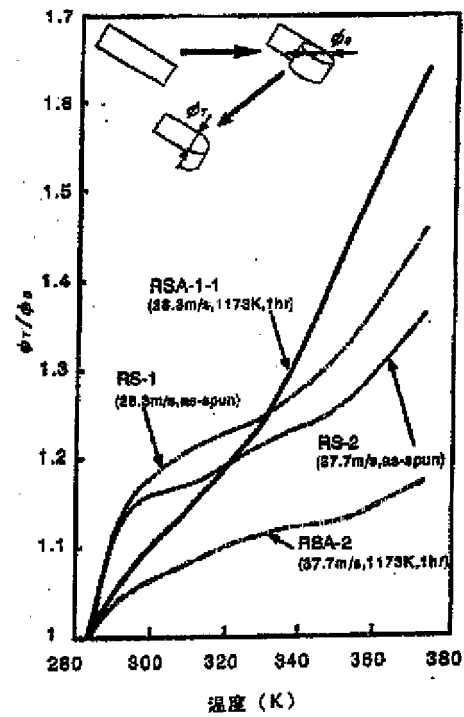
【図2】



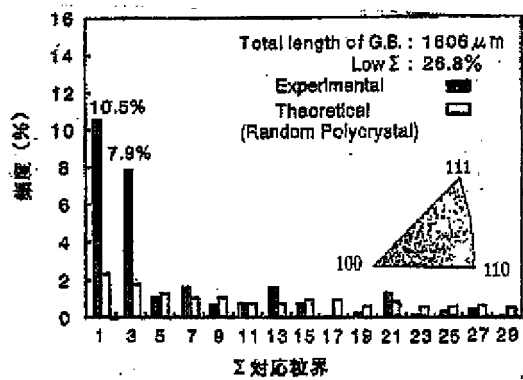
【図3】



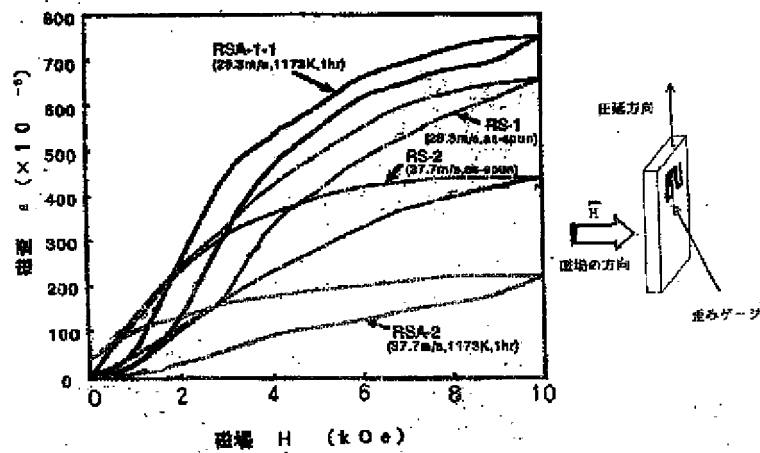
【図5】



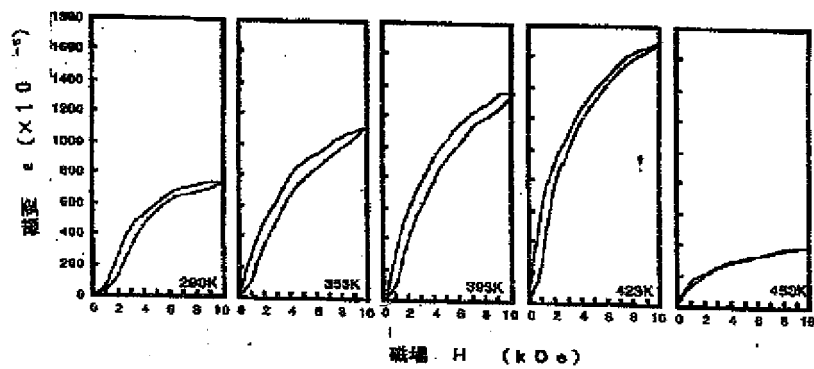
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 渡邊 忠雄  
名取市ゆりが丘4-29-18

(72)発明者 相場 満  
藤沢市辻堂神台1-3-1 関東特殊製鋼株  
式会社内